

# The path to new zinc-free anticorrosive pigments

## Identifying specific synergies using electrochemical corrosion investigations

■ Lars Kirmaier, Susanne Bender, Andreas Heyn - Heubach GmbH



The development of anti-corrosive pigments for the most diverse coating systems is extremely time consuming and expensive, owing to the necessary climatic testing, such as testing under salt spray exposure. To accelerate work on a new zinc-free pigment with improved protection, modern, electrochemical investigation methods have been used successfully and verified using traditional tests<sup>[1]</sup>.

- Increase in film strength
- Prevention of rust creepage and under-film corrosion at defect areas
- General retardation of the corrosion process
- Cathodic and/or anodic passivation of the metal surface.

### MODE OF ACTION OF CONVENTIONAL PHOSPHATE BASED ANTI-CORROSIVE PIGMENTS

The use of suitable anti-corrosive pigments has a significant influence on the protective properties of formulations for metal substrates. The mode of action of an anti-corrosive pigment is attributed to the following factors<sup>[2,3]</sup>:

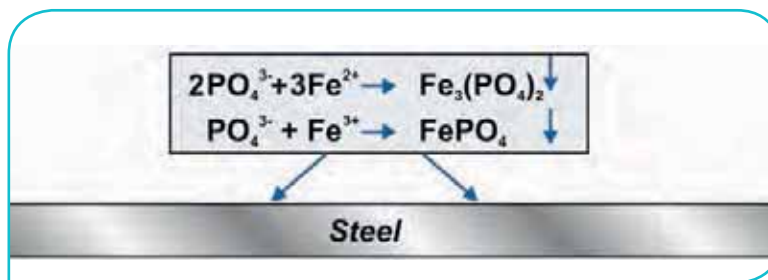


Fig. 1 Mode of action of phosphate pigments  
Meccanismi d'azione dei pigmenti fosfato

In the case of zinc phosphates, a very low water solubility results in the release of secondary phosphate ions to the coating, which are held responsible for the formation of inhibiting adhesive complexes on the metal surface and the associated anodic passivation. Another theory on the mechanism of action also describes the formation of tribasic ferric phosphate complexes, though only in weakly acidic media<sup>[4,5]</sup>. As an ampholyte, zinc, or after hydrolysis zinc hydroxide, also demonstrates solubility behavior in acidic and alkaline media that is advantageous for corrosion protection. The modified zinc orthophosphate pigments and zinc polyphosphate pigments that are established on the market, display a substantially increased chemical

# Percorsi di sintesi verso i pigmenti anticorrosione esenti da zinco

## Individuare sinergie specifiche compiendo ricerche sulla corrosione di natura elettrochimica

■ Lars Kirmaier, Susanne Bender, Andreas Heyn - Heubach GmbH

Lo sviluppo dei pigmenti anticorrosione per i più svariati sistemi di rivestimento è estremamente laborioso e dispendioso per via dei test indispensabili di resistenza agli agenti atmosferici come, ad esempio, quelli dell'esposizione alla nebbia salina. Per accelerare le attività relative al nuovo pigmento esente da zinco e ottenere una maggiore protezione, si adottano con successo metodi di ricerca, messi a punto con l'ausilio di test tradizionali<sup>[1]</sup>.

### FUNZIONALITÀ DEI PIGMENTI ANTICORROSIONE CONVENZIONALI A BASE DI FOSFATO

L'impiego di pigmenti anticorrosione adatti esercita un influsso significativo sulle proprietà protettive delle formulazioni per substrati metallici. Il meccanismo di funzionamento del pigmento anticorrosione si basa sui seguenti aspetti tecnici<sup>[2,3]</sup>:

- Incremento della tenacità del film
  - Prevenzione della degradazione causata dalla ruggine e dalla corrosione sottopellicolare nelle aree in cui sono presenti difetti
  - Ritardo generale del processo corrosivo
  - Passivazione catodica e/o anodica della superficie metallica.
- Nel caso dei fosfati di zinco, la solubilità in acqua molto ridotta causa il

rilascio di ioni secondari del fosfato nel rivestimento, i quali sono considerati responsabili della formazione di complessi adesivi con funzione inibitoria sulla superficie metallica e alla conseguente passivazione anodica. Un'altra teoria del meccanismo di funzionamento descrive anche la formazione di complessi di fosfato ferrico tribasico, anche se soltanto in veicoli debolmente acidi<sup>[4,5]</sup>. Come anfolita, lo zinco o l'idrossido di zinco dopo l'idrolisi, presenta anche la caratteristica solubilità nei veicoli acidi e alcalini, proprietà vantaggiosa ai fini della protezione dalla corrosione. I pigmenti modificati di ortofosfato di zinco e i pigmenti polifosfato di zinco, prodotti ormai consolidati sul mercato, si caratterizzano per una superiore efficacia elettrochimica e chimica rispetto

al fosfato di zinco tradizionale, i quali forniscono proprietà protettive molto soddisfacenti. Oltre all'alluminio, il molibdato e le tipologie a modificazione organica (ZPA, ZMP, ZPO), i pigmenti WSA universali ZCP<sup>PLUS</sup> e ZAM<sup>PLUS</sup> sono degni di nota.

Oltre alle considerazioni di ordine economico, allo stato attuale gli aspetti ecologici e legislativi giocano un ruolo sempre più decisivo per la formulazione di sistemi di rivestimento innovativi. Non sorprende quindi che la domanda di pigmenti anticorrosione esenti da zinco o di quelli che non richiedono etichettature sia aumentata in questi ultimi anni. La tecnologia dei prodotti esenti da zinco non è nuova e numerosi pigmenti a base di calcio, di stronzio, di alluminio e di fosfati di magnesio sono disponibili sul merca-

and electrochemical effectiveness as compared with traditional zinc phosphate, which enables very good protective properties to be achieved. In addition to aluminum, molybdate and organically modified types (ZPA, ZMP, ZPO), the universal WSA pigments ZCP PLUS and ZAM PLUS are of particular note.

Besides economic considerations, ecological and regulatory factors play an increasingly decisive role nowadays in the formulation of innovative coating systems. It is therefore no surprise that the call for zinc-free anti-corrosive pigments or those that do not require labeling has steadily increased in recent years. Zinc-free technology is not new, numerous pigments based on calcium, strontium, aluminum and magnesium phosphate have been available on the market for a long time. However, the real challenge is that it is only possible in rare cases to combine universal application with very good corrosion protection, as is the case with modified zinc phosphates. Although there are other

causes, this is due primarily to the difference in solubility characteristics, as compared to zinc phosphate, of the corresponding compounds.

Even though the periodic table offers several alternatives to zinc that do not contain heavy metals, only a few metals qualify as suitable counterions. When making a selection, the emphasis is therefore on possible positive interactions between calcium- and magnesium phosphate compounds. The requirements of the new zinc-free pigment were defined as follows:

- Zinc-free pigment technology
- Highly effective anodic corrosion protection in solvent and water-based systems
- Stability and universal application
- Very good dispersion properties
- Cost efficiency.

Even at the early stage of the investi-

gations, exceptional increases in performance were observed when using newly developed pigments with a different magnesium-calcium ratio, which also had a positive effect on the salt spray resistance.

### ELECTROCHEMICAL INVESTIGATIONS DIRECTLY IN COATING DISPERSIONS

After extensive preliminary investigations, test conditions could be determined for two electrochemical methods – firstly the rest potential analysis and secondly the electrochemical noise analysis – which enable comparative statements to be made on the protective effect of anti-corrosive pigments, dispersed in an aqueous binder. For all electrochemical investigations, a round bar of unalloyed steel (C55, material no.: 1.1203) was

used as a sensor or working electrode. As the electrolyte, an aqueous, organic coating dispersion was used, which was produced by dispersing the binder and the respective anti-corrosive pigment using a dissolver. As the organic coating dispersions were in fact aqueous but highly viscous, they were diluted in a 50:50 ratio with deionized water.

Tab. 1 shows the electrolytes used, consisting of an aqueous binder and four different anti-corrosive pigments or pigment combinations with a different Ca/Mg ratio. Variant B hereby displays a higher magnesium content than variant A. It shows that pigment P2 (CMP) displays the lowest pH value at the greatest solubility and conductivity. This makes it difficult to predict the actual effectiveness of this pigment combination in real coating systems. But it is a first indication of changed electrochemical behavior.

Sample Campione	Binder Legante	Pigment composition Composizione del pigmento	pH value Valore pH	Water-soluble fraction [%] azione idrosolubile conducibilità [%]	Conductivity [μS/cm] Conducibilità [μS/cm]
P1	based on an acrylate-styrene-copolymer emulsion a base di copolimeri acrilati stirene in emulsione	100% calcium component Componente calcio al 100%	6.8	0.10	79
P2		Ca/Mg: Variant A, (CMP) Ca/Mg: Variante A (CMP)	6.4	1.7	944
P3		Ca/Mg: Variant B Ca/Mg: Variante B	6.7	1.2	735
P4		100% magnesium component 100% componente magnesio	7.2	1.2	726

Tab. 1 Electrolytes used, consisting of binder and anti-corrosive pigment  
Elettroliti utilizzati, consistenti in legante e pigmento anticorrosione

to da molto tempo. Tuttavia, la vera sfida è rappresentata dal fatto che è possibile solo in rari casi associare applicazioni universali a una protezione soddisfacente, come con i fosfati di zinco modificati. Sebbene vi siano altre cause, ciò è dovuto principalmente alla differenti proprietà di solubilità dei composti corrispondenti, rispetto al fosfato di zinco.

Nonostante la tavola periodica offra varie alternative allo zinco, che non contengono metalli pesanti solo alcuni metalli si qualificano come controparti idonee. Nell'operare la selezione, si dà importanza quindi alle possibili interazioni positive fra i composti a base di fosfati di magnesio e di calcio. I requisiti del nuovo pigmento esente da zinco vengono definiti come segue:

- tecnologia del pigmento privo di zinco
- protezione dalla corrosione anodica molto efficace nei sistemi a base solvente e a base acquosa
- stabilità e applicazione universale
- ottime proprietà di dispersione
- efficacia di costi.

Anche nelle prime fasi della ricerca, è stato osservato un miglioramento

eccezionale della prestazione usando i pigmenti di nuova generazione e con differenti rapporti magnesio-calcio, che hanno mostrato inoltre un effetto positivo sulla resistenza alla nebbia salina.

### TEST ELETTROCHIMICO DIRETTAMENTE NELLA DISPERSIONE DEL RIVESTIMENTO

Dopo aver eseguito uno studio preliminare, è stato possibile determinare le condizioni del test per due tecniche elettrochimiche – in primo luogo l'analisi del potenziale di riposo e in secondo luogo l'analisi del rumore

elettrochimico, che consentono di elaborare determinazioni comparate sull'effetto protettivo dei pigmenti anticorrosione, dispersi in un legante acquoso. Per tutte le verifiche elettrochimiche è stata utilizzata un'asta arrotondata di acciaio non legato (C55, materiale no. 1.1203) come sensore o elettrodo di lavoro. Come elettrolita è stata scelta una dispersione di rivestimento organica e a base acquosa, prodotta disperdendo il legante e il rispettivo pigmento anticorrosione con un disperdente. Dal momento che le dispersioni del rivestimento erano a base acquosa ma ad alta viscosità, esse sono state diluite con acqua

deionizzata nel rapporto 50:50. In tab. 1 sono rappresentati gli elettroliti utilizzati, costituiti da un legante a base acquosa e da quattro diversi pigmenti anticorrosione o combinazioni di pigmenti con vari rapporti Ca/Mg. La variante B presenta un alto contenuto di magnesio rispetto alla variante A. Ciò dimostra che il pigmento P2 (CMP) ha un valore pH minimo e massimo grado di conducibilità e solubilità. Tutto questo rende difficile prevedere l'effettiva efficacia di questa combinazione di pigmenti nei sistemi di rivestimento reali. Eppure si tratta della prima indicazione di una nuova risposta elettrochimica.

## ELECTROCHEMICAL REST POTENTIAL ANALYSIS

The rest potential analysis (RPA) is based on a rest potential measurement using a two-electrode arrangement, whereby an Ag/AgCl electrode was used as a reference electrode and the unalloyed steel C55 as a working electrode. The aqueous coating dispersion (see Tab. 1) is used as the electrolyte, which is agitated during the entire measurement with a magnetic stirrer to prevent the pigments settling. At defined time intervals, a one-molar sodium chloride solution as a corrosion stimulator is added to the electrolyte by means of computerized pump arrangement. As a key measurement parameter the potential curve is observed and evaluated by determining a critical quantity of chloride at which a significant potential drop occurs. For all measurements the potential curve is first recorded over 60 minutes without the addition of chloride.

As a characteristic example of the rest potential analysis, in Fig. 2 a rest potential curve is shown for each anti-

corrosive pigment, P1 to P4. Using the potential curves, differences in the behavior of the pigments can be observed. For P1 to P3 a marked potential drop can be seen as a result of adding a defined chloride quantity. For P4 it is noted that the rest potential arises right at the start of the investigation at -400 mV. At this potential there is a strong metal dissolution which is further accelerated after 60 min as a result of the chloride being added. The slight rise in potential to about -250 mV is attributed to the corrosion or secondary products on the metal surface and is not a result of inhibiting mechanisms.

Pigments P2 (CMP) and P3 are pigment combinations of pigment P1 and P4 in a different ratio. The pigment combinations first have the characteristic initial potential drop at about -400 mV and then a potential increase depending on the quantity of pigment P4 added. The greater the quantity of pigment P4 (100% magnesium component) added to the pigment combination, the longer the metal needs to develop a passive-like surface state and the longer therefore it takes for the potential rise to occur. Fig. 3 illustrates the critical chloride quantities identified at the characteristic potential drop for the anti-corrosive

pigments P1 to P4 dispersed in the binder.

The mean value is shown in each case, calculated using a minimum of three individual measurements. Pigment P2 (CMP) displays the highest critical concentration value, pigment P1 and particularly P4 the lowest.

## ELECTROCHEMICAL NOISE ANALYSIS

Electrochemical noise analysis (ECN) is a very sensitive method for recording local corrosion processes and material changes, and has been successfully used for many years for various applications [6], including in the field of coatings testing [7]. The measurements to investigate the dissolution behavior of the unalloyed steel in the aqueous coating dispersions were performed without external current, using a three-electrode arrangement. For this purpose, two macroscopically identical working electrodes made from C55 are short-circuited via a zero resistance ammeter and connected to a high-ohm potentiometer and an Ag/AgCl

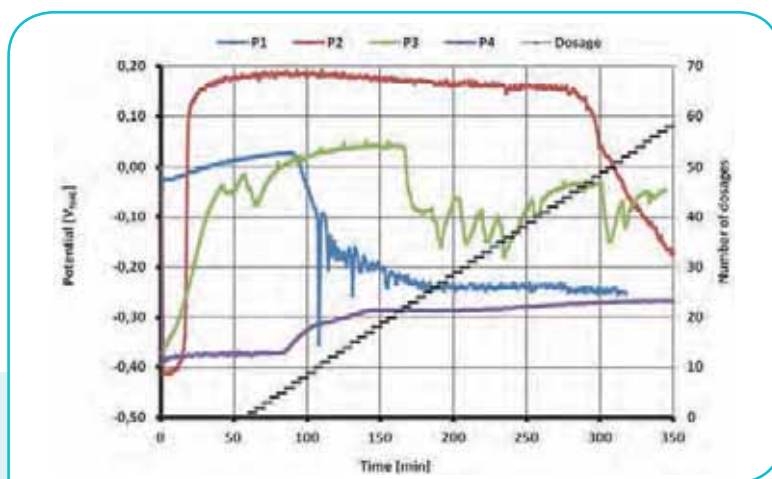


Fig. 2 Rest potential curves for the unalloyed steel, measured in an aqueous binder with the anti-corrosive pigment P1 to P4  
Curve del potenziale di riposo per l'acciaio non legato, misurato in un legante a base acquosa con il pigmento anticorrosione P1 - P4

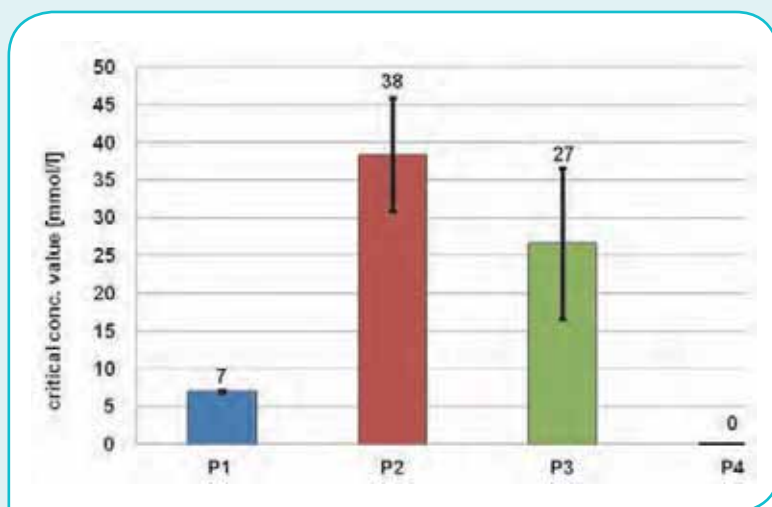


Fig. 3 Critical chloride quantity in the investigation of anti-corrosive pigments P1 to P4, dispersed in aqueous binder  
Quantità critica di cloruro nello studio dei pigmenti anticorrosione P1 - P4, dispersi nel legante acquoso

## ANALISI DEL POTENZIALE DI RIPOSO ELETTROCHIMICO

L'analisi del potenziale di riposo (RPA) si basa sulla misura del potenziale di riposo con l'ausilio di un apparato di due elettrodi, un elettrodo Ag/AgCl come campione di riferimento e l'acciaio non legato C55 come elettrodo di lavoro. Il rivestimento in dispersione a base acquosa (tab. 1) viene utilizzato come elettrolita, agitato per tutta la durata della misura con agitatore magnetico, al fine di prevenire la deposizione del pigmento. Ad intervalli di tempo prestabiliti, all'elettrolita viene aggiunta una soluzione di cloruro di sodio 1 molare come acceleratore del processo corrosivo mediante un sistema di pompaggio computerizzato. Come parametro di misura chiave si osserva la curva del potenziale, valutata determinando la quantità critica di cloruro in cui ha luogo la diminuzione significativa del potenziale. Per tutte le misure la curva del potenziale viene prima registrata per 60 minuti senza aggiungere il cloruro. A titolo di esempio dell'analisi del

potenziale di riposo, in fig. 2 è rappresentata la curva del potenziale di riposo per ogni pigmento anticorrosione, P1 - P4. In base alle curve del potenziale, è quindi possibile osservare le differenti risposte dei pigmenti. Per quanto riguarda P1 - P3 si osserva una riduzione potenziale dopo aver aggiunto una quantità definita di cloruro. Per P4 si nota che il potenziale di riposo aumenta esattamente in fase iniziale dell'analisi, a -400 mV. Con questo valore del potenziale si assiste a una forte dissoluzione del metallo, ulteriormente accelerata dopo 60 minuti, dopo aver aggiunto il cloruro. Il modesto incremento del potenziale a circa -250 mV è attribuito al processo corrosivo o ai prodotti secondari sulla superficie del metallo e non è risultante dei meccanismi di inibizione. I pigmenti P2 (CMP) e P3 sono combinazioni dei pigmenti P1 e P4 in rapporti differenti. Le combinazioni di pigmento presentano in una prima fase la riduzione caratteristica del potenziale a circa -400 mV e in un secondo momento, l'aumento potenziale in base alla quantità di

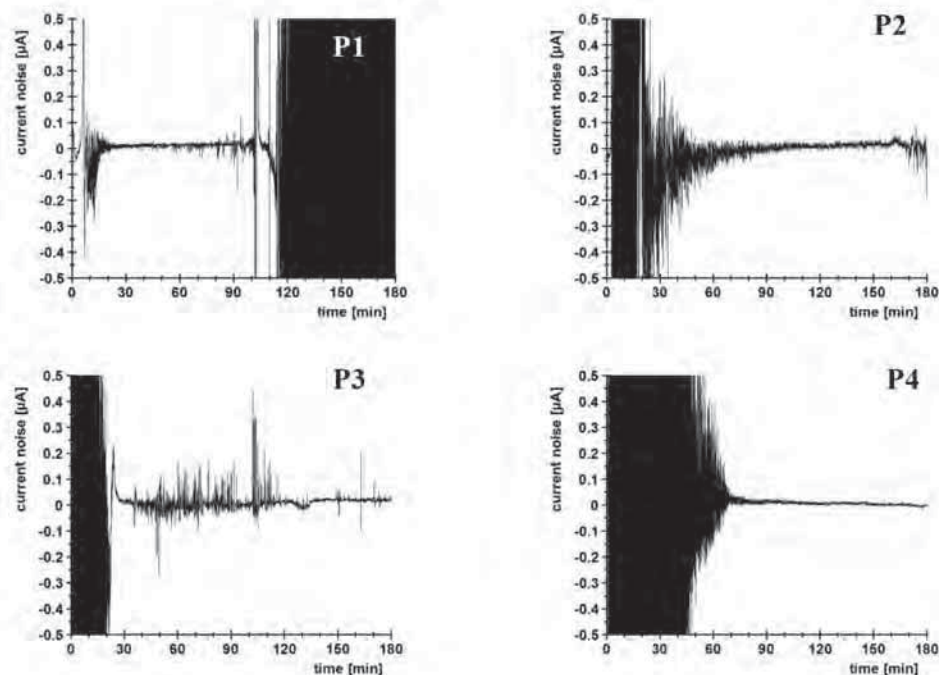


Fig. 4 Noise current-time curves for the electrochemical noise analysis in the aqueous coating dispersions  
Curve del tempo corrente del rumore per l'analisi del rumore elettrochimico nelle dispersioni di rivestimenti a base acquosa

pigmento P4 aggiunto. Maggiore è la quantità di pigmento P4 (100% di componente magnesio) aggiunto nella combinazione pigmentaria, superiore è il lasso di tempo richiesto dal metallo per sviluppare lo stato superficiale di tipo passivo e quindi il tempo richiesto perché il potenziale aumenti.

In fig. 3 sono rappresentate le quantità critiche di cloruro individuate nel momento in cui ha luogo la riduzione del potenziale per i pigmenti anticorrosione P1 – P4 dispersi nel legante. Il valore medio è presentato in ogni caso particolare, calcolandolo con un minimo di tre misure individuali. Il pigmento P2 (CMP) mostra il valore della concentrazione critica più elevata, il pigmento P1 e in particolare P4, i valori minimi.

#### ANALISI DEL RUMORE ELETTROCHIMICO

L'analisi del rumore elettrochimico (ECN) è una tecnica molto sensibile per registrare i processi corrosivi locali e le variazioni del materiale ed è utilizzato con successo da molti anni per applicazioni varie [6], anche nel campo dei

test dei rivestimenti [7]. Le misure per studiare la risposta alla dissoluzione dell'acciaio non legato nei rivestimenti a base acquosa in dispersione sono state eseguite senza corrente esterna e con un apparato basato su tre elettrodi. A tal fine, due elettrodi di lavoro macroscopicamente identici, ricavati da C55 sono stati sottoposti a cortocircuito mediante un amperometro a resistenza 0 e collegati a un potenziometro ad alto-ohm e a un elettrodo campione Ag/AgCl. I segnali del rumore sono stati filtrati con un filtro passa banda. Ciò ha consentito loro di essere separati dai componenti in fase stabile (corrente e potenziale) e di amplificarli separatamente. Trascorso un lasso di tempo del test di 20 minuti senza aggiungere il cloruro, sono stati aggiunti all'elettrolita 0,04 ml di soluzione a base di cloruro di sodio 1 molare ad intervalli di cinque minuti. Sono stati poi misurati e valutati il potenziale e il rumore potenziale così come il rumore corrente fra gli elettrodi dell'acciaio. Grazie al calcolo delle quantità di carica del rumore e delle resistenze del rumore, stabiliti compiendo uno studio prelimi-

reference electrode. The measured noise signals are filtered by means of a band pass. This enables them to be separated from the steady-state components (current and potential) and they can be amplified separately. After a test period of 20 minutes without chloride addition, 0.04 ml of a one-molar sodium chloride solution is added to the electrolyte at five minute intervals. The potential and potential noise as well as the current noise between the steel electrodes are measured and evaluated. Using the calculation of noise charge quantities and noise resistances, which were established in extensive preliminary investigations as characteristic values for the protective effect of the pigments, an even finer differentiation of the results can be achieved as the charge quantities show a direct relationship to the pigment effect.

Fig. 4 shows the noise current-time curves over the entire test period of 180 minutes for the unalloyed steel in aqueous binder with the anti-corrosive pigment P1 to P4.

To illustrate the relationships and

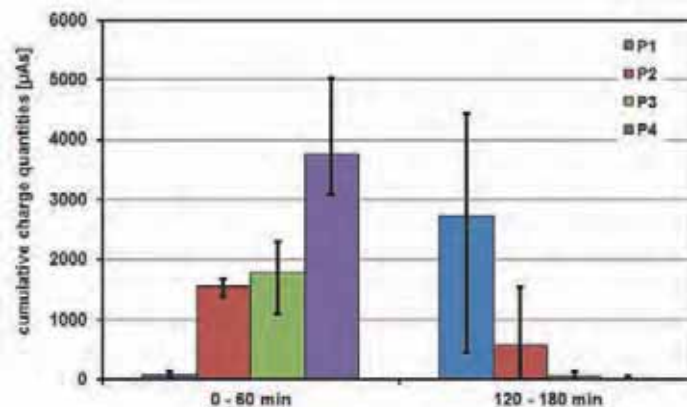


Fig. 5 Cumulative charge quantities for two test intervals, determined from the noise current-time curves in the electrochemical noise analysis in the aqueous coating dispersions  
Quantità di cariche cumulative per due intervalli di tempo, determinate dalle curve tempo-corrente del rumore nell'analisi del rumore elettrochimico delle dispersioni di rivestimento a base acquosa

nare nei termini di valori caratteristici dell'effetto protettivo dei pigmenti, è possibile ottenere una differenziazione ancora più dettagliata dei risultati, dal momento che le quantità di carica mostrano una relazione diretta dell'effetto esercitato dal pigmento.

In fig. 4 sono rappresentate le curve tempo-corrente per tutta la durata del

test, pari a 180 minuti, riferito all'acciaio non legato in un veicolo acquoso con il pigmento anticorrosione P1-P4. Per descrivere le relazioni e i processi che hanno luogo sulla superficie del metallo, in fig. 5 sono riportate le quantità cumulative della carica, determinata dalle curve tempo-corrente del rumore.

processes taking place at the metal surface, Fig. 5 presents the cumulative charge quantities determined from the noise current-time curves.

Clear differences are shown between the various pigments. While P1 at the start of the measurement has a low noise activity and thereby a low metal dissolution, a strong initial activity can be identified in the first test interval for pigments P2, P3 and P4 due to the magnesium component. In the test period from 120 to 180 minutes, the noise activities of the pigment combinations P2 and P3 decrease greatly while for P1 there is an increased dissolution. In fact, pigment P4 shows a sharp drop in the noise current and cumulative charge quantity, yet active metal dissolution continues, which could be evidenced by the detected noise resistances.

#### VERIFICATION USING TRADITIONAL CORROSION TESTING

To verify the evidence of the electrochemical investigation methods using

*Si presentano le chiare differenze fra i vari pigmenti: mentre P1 nella fase iniziale della misura mostra un rumore modesto e quindi una moderata dissoluzione del metallo, si individua una intensa attività iniziale nel primo intervallo di tempo nei pigmenti P2, P3 e P4, dovuta al componente magnesio. Nel lasso di tempo del test, variabile da 120 a 180 minuti, il rumore registrato delle combinazioni di pigmento P2 e P3 diminuisce in grande misura, mentre per quanto riguarda P1 si osserva una superiore dissoluzione. In realtà, il pigmento P4 presenta un forte decremento della corrente di rumore e della quantità della carica cumulativa, eppure la dissoluzione del metallo continua, il che è messo in luce dalle resistenze del rumore rilevate.*

#### VERIFICA MEDIANTE I TEST DELLA CORROSIONE TRADIZIONALI

Per verificare i dati delle tecniche adottate nell'analisi elettrochimica mediante test della corrosione con-

venzionali, lastre d'acciaio laminato a freddo sono state rivestite con una formulazione utilizzata nella pratica quotidiana, anche a base di una stire-

ne acrilata a base acquosa e pigmenti anticorrosione P1-P4. I risultati ottenuti dopo 408 ore di invecchiamento nel test della nebbia salina (DIN EN

ISO 9227) sono presentati in fig. 6. La combinazione dei componenti di calcio-magnesio (P2) nel pigmento anticorrosione danno un incremento

after the salt spray exposure test). The result of the salt spray exposure demonstrates the good performance properties when using CMP compared with magnesium phosphate. Even the protective effect of the reference sample that contained zinc could be outperformed using CMP.

Magnesium phosphate exhibits serious problems regarding adhesion, rusting and blistering.

A significant improvement in adhesion and rust creepage at the cross-section could also be achieved in this system by using CMP<sup>1)</sup>.

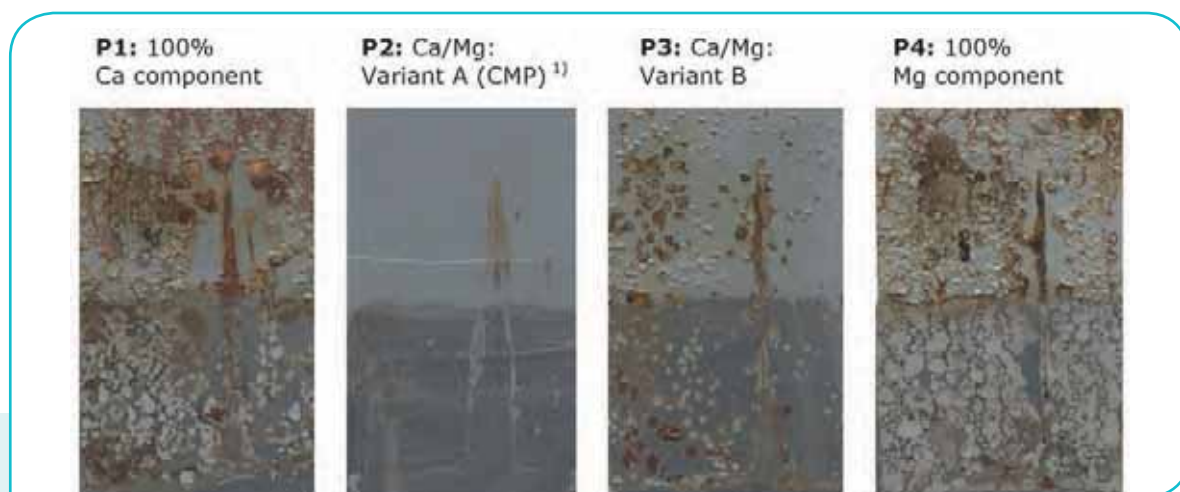


Fig. 6 Test result after 408 hrs exposure in the salt spray test, base: aqueous styrene acrylate  
Risultati del test dopo aver eseguito il test della nebbia salina per 408 ore, base: stirene acrilata a base acquosa

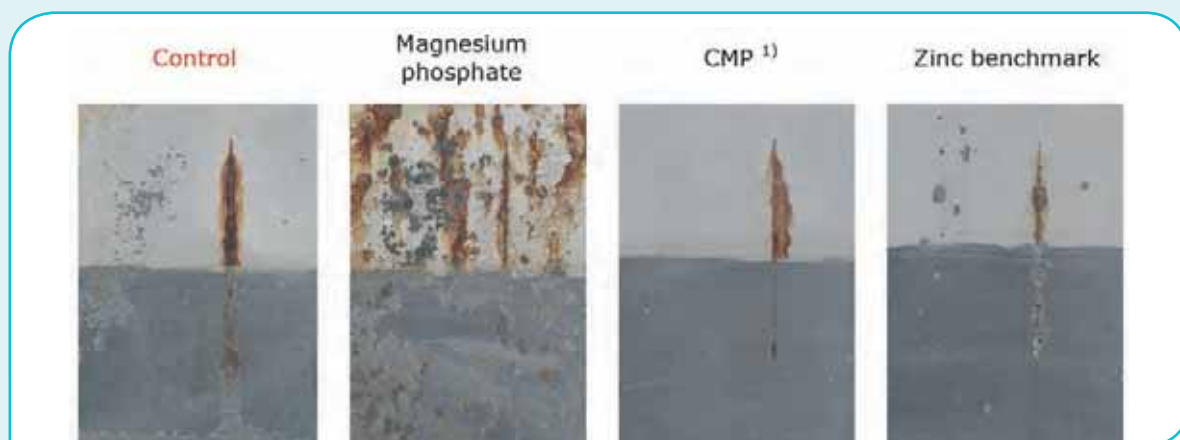


Fig. 7 Test result after 408 hrs exposure in the salt spray test, basis: solvent-borne short-oil alkyd resin  
Risultati del test dopo aver eseguito il test della nebbia salina per 408 ore, base: resina alchidica cortolio a base solvente

ne acrilata a base acquosa e pigmenti anticorrosione P1-P4. I risultati ottenuti dopo 408 ore di invecchiamento nel test della nebbia salina (DIN EN

ISO 9227) sono presentati in fig. 6. La combinazione dei componenti di calcio-magnesio (P2) nel pigmento anticorrosione danno un incremento

after the salt spray exposure test). The result of the salt spray exposure demonstrates the good performance properties when using CMP compared with magnesium phosphate. Even the protective effect of the reference sample that contained zinc could be outperformed using CMP.

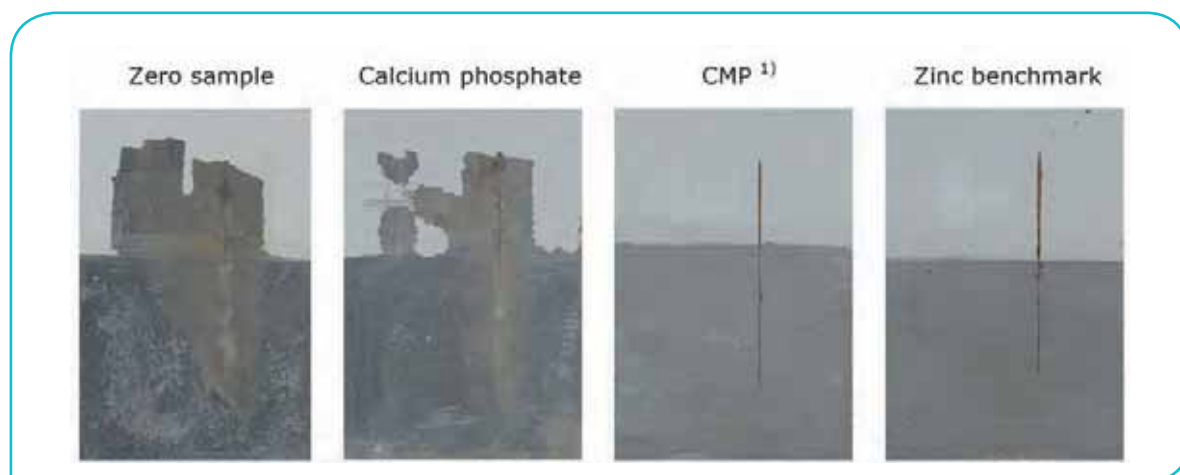


Fig. 8 Test result after 504 hrs exposure in the salt spray test, basis: solvent-borne epoxy resin  
Risultati del test dopo aver eseguito il test della nebbia salina per 504 ore, base: resina alchidica cortolio a base solvente

## CONCLUSIONS

A new, highly effective zinc-free pigment could be developed. The investigations using rest potential analysis and electrochemical noise analysis can show differences in terms of the pigment composition and its effect on the substrate dissolution. The

amount of the magnesium proportion in the tested pigment variants P1-P4 has a decisive influence on the anti-corrosion performance of the overall system. Using the rest potential analysis it can be clearly shown that an increasing quantity of the magnesium component in the anti-corrosive pigment causes the critical concentration value,

which gives an indication of the anti-corrosion effect, to drop. On the basis of this investigation, P2 (CMP) could be determined as an optimal pigment for this system with a defined Ca/Mg ratio. With regard to electrochemical noise, firstly a trend is identified that the initial noise activity in the time interval from 0 to 60 minutes increases with

significativo della protezione dal processo corrosivo.

Per analizzare le proprietà prestazionali della combinazione del pigmento P2 (CMP) in altri sistemi leganti, sono stati eseguiti i test della nebbia salina con formulazioni a base di resina alchidica cortolio a base solvente (fig. 7) ed epossidica a base solvente (fig. 8). Ai fini di un'analisi comparata, la combinazione del pigmento è stata messa in relazione a un controllo privo di pigmento anticorrosione, fosfato di magnesio, fosfato di calcio e a un campione di riferimento contenente zinco (riferimento a base di zinco). Lo spessore del rivestimento essiccato in ogni caso era pari a 70 µm. Per valutare il grado di formazione di ruggine e la degradazione da ruggine nelle sezioni trasversali, la metà inferiore del rivestimento è stata sempre rimossa dopo aver eseguito il test dell'esposizione alla nebbia salina. I risultati dell'esposizione alla nebbia salina dimostrano le buone proprietà prestazionali usando CMP rispetto al fosfato di magnesio. Anche l'effetto protettivo del campione di riferimento

contenente zinco è stato superato grazie a CMP. Il fosfato di magnesio pone gravi problemi di adesione, formazione ruggine e vescicamento. Un miglioramento significativo dell'adesione e della degradazione da ruggine nelle sezioni trasversali è stato raggiunto da questo sistema grazie a CMP<sup>1)</sup>.

## CONCLUSIONI

È stato messo a punto un nuovo ed efficace pigmento esente da zinco. Le ricerche compiute con l'ausilio dell'analisi del potenziale di riposo e del rumore elettrochimico hanno chiarito le differenze in termini di composizione del pigmento e dell'effetto di questi sulla dissoluzione del substrato. La quantità del rapporto di magnesio nelle varianti di pigmento testate P1 – P4 esercita un influsso decisivo sulla prestazione anticorrosione del sistema globalmente inteso. Grazie all'analisi del potenziale di riposo si è dimostrato chiaramente che la superiore quantità del componente

magnesio nel pigmento anticorrosione fa decrescere il valore critico della concentrazione, dando indicazione dell'effetto anticorrosione. In base a questa ricerca, P2 (CMP) è stato selezionato come pigmento ottimale per il sistema con rapporto Ca/Mg definito. Riguardo al rumore elettrochimico, in una prima fase è stata osservata la tendenza per cui il rumore iniziale nell'intervallo di tempo da 0 a 60 minuti aumenta con l'aumentare della concentrazione del componente magnesio. Questa risposta dà indicazioni della superiore dissoluzione del substrato nei primi 60 minuti dell'attività di misura a concentrazioni di magnesio superiori. Trascorso un lasso di tempo prolungato e dopo aver aggiunto il cloruro, la combinazione P2 ha presentato le migliori proprietà anticorrosione.

Il pigmento P4 con componente magnesio al 100% non presenta di fatto una riduzione del rumore. L'inclusione di determinate resistenze del rumore ha dimostrato comunque che persiste una maggiore dissoluzione del metallo.

increasing concentration of the magnesium component. This behavior points towards increased substrate dissolution in the first 60 minutes of the measurement at increasing magnesium concentration. After an extended test period and the addition of chloride, the pigment combination P2 displayed the best anti-corrosive properties. Pigment P4 with 100% magnesium component does in fact show a reduction in the noise activity. By including the determined noise resistances it could, however, be demonstrated that increased metal dissolution still takes place.

## RESULTS AT A GLANCE

The identification and use of synergetic interactions is of benefit when developing novel, highly effective anticorrosive pigments.

The results of electrochemical investigations supported the choice of suitable synergetic components and considerably reduces the time it takes to carry out extensive preliminary investigations.

## RISULTATI IMMEDIATI

- L'individuazione e l'utilizzo delle interazioni sinergiche rappresentano un vantaggio nello sviluppo dei nuovi pigmenti anticorrosione ad alta efficienza.

- I risultati dello studio elettrochimico avvalorano la scelta di componenti sinergici adatti riducendo i tempi dell'esecuzione dello studio preliminare.

- L'impiego delle tecniche di investigazione elettrochimica come l'analisi del potenziale di riposo ed ECN ha avuto un buon esito.

- I buoni risultati del nuovo pigmento CMP<sup>1)</sup> nello studio elettrochimico sono stati confermati dai test della corrosione convenzionali.

## NOTA

1) Pigmenti utilizzati: CMP è HEUCOPHOS CMP (ortofosfato magnesio di calcio) prodotto da Heubach GmbH, Langelsheim, Germania.

The use of modern electrochemical investigation methods such as rest potential analysis and ECN was successful.

The good result for the new pigment CMP<sup>1)</sup> in the electrochemical investigations could be confirmed using conventional corrosion testing.

#### NOTE

1) Pigments used: CMP is HEUCOPHOS<sup>®</sup> CMP (calcium magnesium ortho-phosphate) produced by Heubach GmbH, Langelsheim, Germany.

#### LITERATURE

[1] S. Bender, M. Babutzka, L. Kirmaier: "Moderne elektrochemische Korrosionsuntersuchungen gezielt

eingesetzt", Farbe und Lack, (2014), in print

[2] L. Kirmaier, Farbe und Lack, (2009), 115, p. 120-123

[3] Vogelsang, J., Basics about Anticorrosive pigments and Corrosion Inhibitors and Possibilities for their Usage, European Coatings Conference, Berlin, 2000

[4] Ruf, J., Organischer Metallschutz, Vincentz Verlag, Hannover, 1993, 260

[5] Yongsheng Hao, Fuchun Liu, En-Hou Han, Saima Anjum, Guobao Xu, Corrosion Science, 2013, 69, p. 77-86

[6] Heyn, A., Göllner, J.: "Analysis and Monitoring of Corrosion using Electrochemical Noise - 5(th) Part", Materials and Corrosion (Vol. 64), No. 8, 2013, p. 663

[7] Plagemann, P.; Yezerska, O.; Brinkmann, A.: [2] L. Kirmaier, Farbe und Lack, (2009), 115, p. 94-97

#### curriculum vitae

**Dr. Lars Ludwig Kirmaier**, born 1970, studied chemistry at the University of Oldenburg and obtained his doctorate in 1998 under Prof. Weidenbruch in the field of organosilicon chemistry. After working in the R&D department of a North German coating manufacturer he moved to Langelsheim in 2004 to become head of laboratory for anti-corrosive pigments at Heubach GmbH. Since 2011 he has been employed in the Technical Marketing division as the Product Manager of Anticorrosives.

*Dr. Lars Ludwig Kirmaier, 1970, ha studiato chimica presso l'Università di Oldenburg e ha conseguito il dottorato di ricerca nel 1998 sotto la guida del Prof. Weidenbruch, specialità chimica degli organosiliconi. Dopo aver prestato servizio nel dipartimento R&D di un produttore di rivestimenti nella Germania settentrionale, nel 2004 si trasferisce a Langelsheim diventando direttore del laboratorio dedicato ai pigmenti anticorrosione di Heubach GmbH. Dal 2011 opera nella divisione Marketing tecnico in qualità di Product Manager per i prodotti anticorrosione.*

**Dr.-Ing. Susanne Bender**, born 1979, studied mechanical engineering in the field of materials science at the Otto von Guericke University Magdeburg and obtained her doctorate in 2010 under associate professor Dr.-Ing. habil. J. Göllner in the field of electrochemical magnesium corrosion. After working as a scientific colleague in the corrosion and corrosion protection working group under Jun.-Prof. Dr.-Ing. A. Heyn of the University of Magdeburg, she changed in 2011 to become head of the working group Physics for the Paints and Coatings Institute – Institut für Lacke und Farben Magdeburg GmbH.

*Dr.-Ing. Susanne Bender, 1979, ha studiato ingegneria meccanica nel campo della scienza dei materiali presso l'Università Otto von Guericke Magdeburg conseguendo il dottorato di ricerca nel 2010 sotto la guida del professore associato Dr.-Ing. J. Göllner sulla corrosione elettrochimica del magnesio. Dopo aver lavorato come collega scientifico nel team dedicato alla corrosione e alla protezione dalla corrosione diretto dal Prof. Jun Dr. Ing. A. Heyn dell'Università di Magdeburg, nel 2011 diventa direttore del gruppo di lavoro Physics for the Paints and Coatings Institute – Institut für Lacke und Farben Magdeburg GmbH.*